

#### Abstract of CN1458075

The specific process of treating low COD waste water is to electrolyze filtered waste water in a electrolyzer by applying DC voltage at normal temperature and normal pressure. The electrolyzer has titanium-base anode with PbO<sub>2</sub> or SeO<sub>2</sub> coating, metal net cathode of Ti, Fe or stainless steel, electrode interval 3-9 mm, current density 50-300 A/sq m, and electrolysis period 30-120 min. The treated waste water has COD density below 150 mg/L and conductivity higher than 900 micro-Siemens/ cm. The treated waste water has COD density lower than 10 mg/L, and the said process adds no catalyst and has low power consumption and no secondary pollution, and is suitable for treating and reusing secondary waste water in oil refinery.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C02F 1/461



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03133317.6

[43] 公开日 2003 年 11 月 26 日

[11] 公开号 CN 1458075A

[22] 申请日 2003.5.17 [21] 申请号 03133317.6

[71] 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前卫路 10 号

[72] 发明人 林海波 张恒彬

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司

代理人 王恩远

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 电催化氧化技术处理低化学耗氧量  
废水的方法

[57] 摘要

本发明的电催化氧化技术处理低化学耗氧量废水的方法属石油化学工业废水处理领域。具体方法是,经过滤的废水输入到电解槽中,加直流电,在常温常压下进行电解。所说的电解槽是以钛为基体带有  $\text{PbO}_2$  或  $\text{SeO}_2$  涂层的电极作阳极,以钛或铁或不锈钢材料的金属网作阴极,电极间距为 3-9 毫米;电流密度 50-300A/米<sup>2</sup>;电解时间 30-120 分钟。所处理的废水 COD 浓度在 150mg/L 以下,溶液电导率大于 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。本发明不添加任何催化剂,在常温常压下进行,操作简便,可控性强,设备简单,成本降低;经处理后的废水 COD 浓度可小于 10mg/L,且耗能较少,无二次污染;更适合炼油厂二级废水的处理回用。

1、一种电催化氧化技术处理低化学耗氧量废水的方法，是使经过滤的废水输入到电解槽中，加直流电，在常温常压下进行电解，其特征在于，所说的电解槽是以钛为基体带有二氧化铅或二氧化锡涂层的电极作阳极，以金属网作阴极，阳极、阴极间距为 3—9 毫米；电解时间 30—120 分钟。

2、按照权利要求 1 所述的电催化氧化技术处理低化学耗氧量废水的方法，其特征在于，所说的阴极是钛或铁或不锈钢材料；阳极、阴极间距为 3—5 毫米；电解时间 60—90 分钟。

## 电催化氧化技术处理低化学耗氧量废水的方法

### 技术领域

本发明属石油化学工业废水处理领域,特别涉及一种处理石油化学工业排放的低化学耗氧量(COD)废水的方法。

### 背景技术

石油化学工业废水深度处理和回用,一方面可以降低污染物的排放总量,减少对环境的危害;另一方面,可以提高水资源的重复利用率、节约大量的新鲜水和购水费用、降低生产成本,缓解地区缺水危机。因此,为提高外排水的水质,解决水资源浪费问题,开展石油化学工业二级废水的深度处理和废水回用具有重大的经济效益和社会效益。

跟本发明最相近的背景技术是一份中国发明专利申请,名称为“一种用电—多相催化技术治理化肥厂工业废水的方法”,公开号 CN 1339405A,公开日 2002 年 3 月 13 日。背景技术公开的技术内容是:化肥厂排出的废水通过槽式或塔式电—多相催化反应器进行处理,催化剂添加在电极间,外加直流电压 2—100V,电流密度 20—500A/m<sup>2</sup>,在常温常压下反应 0.5—6 小时。较佳的外加直流电压为 8—50V,电流密度 100—200A/m<sup>2</sup>。

背景技术用于化肥厂处理难降解的有机工业废水,具有耗能较少、高效治理、设备简单、无二次污染等优点。所处理的废水源水化学耗氧量(COD)较高,在 200mg/L 左右,处理后的出水 COD 在 47—65mg/L,最好效果是 42mg/L。由于在电极间添加催化剂而增加治理成本,且需要有催化剂的制备过程,使治理废水的过程和操作变得繁杂;在治理低化学耗氧量(COD)废水的效果还有提高的余地。

### 发明内容

本发明要解决的技术问题是,对较低化学耗氧量(COD)废水进行深度处理并能在生产中得到回用。即,既要使废水的 COD 下降到 40mg/L 以下,重新在生产中使用,又要节约电能、降低成本、操作简单。

特别是在炼油厂,降低二次废水中的 COD 是解决炼油厂外排污水回用的关键问题之一。COD 值偏高,微生物可能在循环系统内大量繁殖,进而产生微生物粘

垢，如粘垢附在管壁或换热器壁上，会产生局部的腐蚀。

为达到上述目的，采取如下技术方案。废水处理是在电解槽中进行的，经废水过滤—电解处理—出水回用的过程。具体的是使经过滤的废水输入到电解槽中，加直流电，在常温常压下进行电解。所说的电解槽是以钛为基体带有二氧化铅或二氧化锡涂层的电极作阳极，以金属网作阴极，阳极、阴极间距为 3—9 毫米；电解时间 30—120 分钟。

所说的电解槽可以是无隔膜电解槽，使用以钛为基体，DSA 型高氧超不溶性氧化物涂层电催化阳极，阳极涂层可以是二氧化铅、二氧化锡以及其它多组分氧化物涂层；阴极使用金属网，可以是金属钛、铁、不锈钢材料；电流密度 50—300A/米<sup>2</sup>。

所处理的废水源水 COD 浓度（初始浓度）在 150mg/L 以下，pH 值 2—10，溶液电导率大于 900 $\mu$  S/cm。

较佳工艺参数：阴极、阳极间距为 3—5 毫米；电流密度 100—200A/m<sup>2</sup>；电解时间 60—90 分钟。源水 COD 初始浓度 100mg/L 以下，pH 值 2—6，溶液电导率大于 1200 $\mu$  S/cm。电催化阳极最好选自带有二氧化铅或二氧化锡涂层的阳极材料。

具体操作可以是：将所选用的阳极和阴极安装在无隔膜电解槽中，将二级处理废水经过滤去除机械杂质后以一定速度输入电解槽中，通直流电，使二级处理废水 COD 在常温常压下就能被电催化氧化去除，降低 COD，使废水 COD 含量满足我国现行的废水回用一级标准建议值（COD<30mg/L）以及美国水污染控制协会建议值（COD<75mg/L）。

本发明由于处理含有较低浓度 COD 的废水，所以耗能较少。由于选用合适的阳极、阴极材料以及工艺条件，所以可以较好地处理废水。由于不添加任何催化剂，不需制备或购买催化剂，在常温常压下进行，反应条件温和，所以操作简便，可控性强，设备简单，成本降低。由于是电催化矿化废水，电解过程产生的羟基自由基无选择地直接与废水中的有机污染物反应，不需要添加氧化剂，将其降解为二氧化碳、水和简单有机物，所以无二次污染。本发明更适合于像炼油厂那样的低盐、低氯离子浓度低 COD 浓度水质即炼油厂二级废水的处理并回收使用。

### 具体实施方式

#### 实施例 1：不同批次源水去除 COD 效果

分别用 5 个不同批次的源水（选取炼油厂二级处理废水）各 250ml，分别在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型  $\text{PbO}_2$  电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为  $3 \times 3 \text{cm}^2$ ，两极间距 5mm，电流密度  $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ ，室温。COD 去除效果如表 1。

表 1 不同源水 COD 去除效果

处理时间 (分钟)	不同批次源水 COD (mg/l)				
	1	2	3	4	5
0	131.9	99.4	80.1	60.8	45.3
30	36.6	37.1	16.9	35.2	42.3
40	29.4	30.1	15.8	30.3	36.9
50	19.5	24.6	13.9	30.3	21.0
60	18.2	20.2	<10	26.6	15.3
90	<10	<10	<10	<10	<10

结果表明，经 30—90 分钟电解，不同批次源水 COD 都降低到  $30 \text{mg/l}$  以下，处理 90 分钟都降低到  $10 \text{mg/l}$  以下。

#### 实施例 2：不同电导率废水 COD 去除

分别取 3 个不同电导率的源水（炼油厂二级处理废水）各 250ml，废水 COD 初始浓度基本相同，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型  $\text{PbO}_2$  电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为  $3 \times 3 \text{cm}^2$ ，两极间距 5mm，电流密度  $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ ，室温。COD 去除效果如表 2。

表 2 不同电导率废水 COD 去除效果

处理时间 (分钟)	不同电导率废水 COD (mg/l)		
	1 ( $710 \mu \text{S}/\text{cm}$ )	2 ( $1356 \mu \text{S}/\text{cm}$ )	3 ( $2530 \mu \text{S}/\text{cm}$ )
0	46.5	46.5	46.5
30	34.8	32.6	26.3
60	23.2	17.5	13.8
90	<10	<10	<10

结果表明，源水电导率虽然有较大差别，但经 60—100 分钟处理，出水的

COD 明显减少，都达到了回用的标准。

### 实施例 3：不同电流密度下 COD 的去除效果

分别取 4 个同一批次二级处理废水各 250ml，废水 COD 初始浓度 60.8mg/l，电导率 1730 $\mu$  S/cm，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型 PbO<sub>2</sub> 电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为 3 $\times$ 3cm<sup>2</sup>，两极间距 5mm，电流密度分别为 5 mA/cm<sup>2</sup>、10 mA/cm<sup>2</sup>、20 mA/cm<sup>2</sup>、30 mA/cm<sup>2</sup>。COD 去除效果如表 3。

表 3 不同电流密度下 COD 的去除效果

电流密度/(mA/cm <sup>2</sup> )	槽压/V	耗电量/(Ah/L)	能耗(Wh/L)
5	5.16	0.16	0.87
10	5.72	0.16	0.92
20	7.51	0.28	2.10
30	9.12	0.24	2.19

表 3 中的耗电量是废水 COD 浓度下降到大约 30mg/L 时所消耗电量。

电流密度增大导致槽电压升高、使能耗上升；电解时间缩短有利于降低能耗。所以，COD 去除能耗是多种因素的综合结果。根据表 3 结果，虽然电流密度仅为 5mA/cm<sup>2</sup> 时能耗最低，但去除速度太慢而实际意义不大。

### 实施例 4：不同 pH 值废水去除效果

分别取 2 个同一批次二级处理废水各 250ml，废水 COD 初始浓度 43.6mg/L，pH 分别为 2、6，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型 PbO<sub>2</sub> 电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为 3 $\times$ 3cm<sup>2</sup>，两极间距 5mm，电流密度分别为 10 mA/cm<sup>2</sup>，电解 50 分钟。结果如表 4。

表 4 不同 pH 值废水去除效果

水样 pH 值	COD 去除率/%	槽压/V	耗电量/(Ah/L)	能耗(J/L)
2	47.17	3.44	0.28	0.964
6	38.99	6.41	0.28	1.796

结果表明源水的 pH 值降低有利于 COD 去除。

### 实施例 5：不同阳极材料对废水 COD 去除的影响

分别取 2 个同一批次二级处理废水各 250ml，废水 COD 初始浓度 81.8mg/l，

电导率  $1730\mu\text{S/cm}$ ，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极分别使用 DSA 型  $\text{PbO}_2$  电极和  $\text{SnO}_2$  电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为  $3\times 3\text{cm}^2$ ，两极间距 5mm，电流密度分别为  $10\text{mA/cm}^2$ 。COD 去除效果如表 5。

表 5 不同阳极材料对废水 COD 去除的影响

时间 (min)	PbO <sub>2</sub> 阳极			SnO <sub>2</sub> 阳极		
	COD (ppm)	槽压 (V)	能耗 (Wh/L)	COD (ppm)	槽压 (V)	能耗 (Wh/L)
0	81.8			81.8		
20	48.4	5.58	0.70	41.7	6.59	0.79
40	31.9	5.53	1.11	30.8	6.82	1.36
60	20.5	5.49	1.76	21.4	6.92	2.21
90	<10	5.33	2.77	<10	7.07	3.67

结果表明，使用  $\text{SnO}_2$  涂层的阳极与使用  $\text{PbO}_2$  涂层的阳极处理效果基本相同，但使用  $\text{PbO}_2$  涂层的阳极能耗较低。

#### 实施例 6：不同阴极材料对废水 COD 的影响

分别取 3 个同一批次二级处理废水 250ml，废水 COD 初始浓度  $131.9\text{mg/l}$ ，电导率  $980\mu\text{S/cm}$ ，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型  $\text{PbO}_2$  电极，阴极分别为 Ti、Fe、不锈钢板，电极表面积为  $3\times 3\text{cm}^2$ ，两极间距 5mm，电流密度分别为  $10\text{mA/cm}^2$ 。COD 去除效果如表 6。

表 6 不同阴极材料对废水 COD 的影响

阴极材料	COD 去除率/%	槽压/V	耗电量/(Ah/L)	能耗/(J/L)
Ti	88.76	6.55	0.30	1.965
Fe	24.23	5.78	0.30	1.734
不锈钢	5.49	6.21	0.30	1.863

用 Ti 材料制作阴极，COD 去除效果更好些。

#### 实施例 7：电极间距的影响

取二级处理废水 250ml，废水 COD 初始浓度  $60.8\text{mg/l}$ ，电导率  $1730\mu\text{S/cm}$ ，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型  $\text{PbO}_2$  电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为  $3\times 3\text{cm}^2$ ，在电流密度为  $10\text{mA/cm}^2$  条件下测量两极间距为 3、



4、5、6、7mm 时的槽电压，结果如表 7。

表 7 电极间距的影响

极间距 (mm)	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
槽电压 (V)	5.30	5.72	6.35	6.83	7.1

电极间距对槽压影响很大，对于废水处理体系，电极间距越小，槽电压越低，能耗也越低。

#### 实施例 8：电催化氧化法去除 COD 的能耗

取炼油厂二级处理废水 250ml，废水 COD 初始浓度 131.9mg/l，电导率 980  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，在无隔膜电解槽中进行恒电流电解。阳极使用 DSA 型  $\text{PbO}_2$  电极，阴极使用 Ti 网，电极表面积为  $3 \times 3 \text{cm}^2$ ，两极间距 5mm，电流密度  $10 \text{mA}/\text{cm}^2$ ，室温。典型的电解结果如表 8。

表 8 典型的炼油厂二级处理废水电解处理结果

电导率 $\mu\text{S}/\text{cm}$	NaCl 浓度 mM	pH	COD 去除效果 mg/L	槽电压 V	电流密度 $\text{mA}/\text{cm}^2$	电解时间 min
980	4.22	6	< 30	5.8	10	30
980	4.22	6	< 10	5.8	10	90

如果处理 1L 废水，使其达到 <30mg/L，直流电消耗约为 1.04Wh，即处理 1 吨源水直流电耗为 1.04 度；达到 <10mg/L，直流电消耗约为 3.0Wh，即处理 1 吨源水直流电耗为 3 度。总体上看要比背景技术的耗电量小。